

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第3197763号  
(P3197763)

(45)発行日 平成13年8月13日(2001.8.13)

(24)登録日 平成13年6月8日(2001.6.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02 C
4/58		4/58
4/62		4/62 Z
10/40		10/40 Z

請求項の数4(全 10 頁)

(21)出願番号	特願平6-257623	(73)特許権者	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22)出願日	平成6年9月26日(1994.9.26)	(72)発明者	上原 真弓 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
(65)公開番号	特開平7-192721	(72)発明者	小路 良浩 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
(43)公開日	平成7年7月28日(1995.7.28)	(72)発明者	山崎 幹也 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
審査請求日	平成12年2月22日(2000.2.22)	(74)代理人	100095762 弁理士 松尾 智弘
(31)優先権主張番号	特願平5-314533	審査官	高木 正博
(32)優先日	平成5年11月18日(1993.11.18)		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムを負極活物質とする負極と、式：  
 $Li_x Ni_{1-y} M_y O_z$  (但し、 $0 < x < 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $1.8 < z < 2.2$ であり、且つ、Mはコバルト又はコバルトを含む2種以上の遷移金属である。)で表されるリチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質とする正極とを備える非水系電池において、前記正極活物質に対して、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛よりなる群から選ばれた金属の塩、及び／又は、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛よりなる群から選ばれた金属の水酸化物の1種又は2種以上が、総量で

0.1～20モル%添加されていることを特徴とする非水系電池。

【請求項2】前記塩が炭素を含有する金属塩である請求項1記載の非水系電池。

【請求項3】前記炭素を含有する金属塩が炭酸塩である請求項2記載の非水系電池。

【請求項4】前記炭酸塩が炭酸コバルト及び／又は炭酸ニッケルである請求項3記載の非水系電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水系電池に係わり、詳しくは非水系電池の高温における保存特性を改善することを目的とした、正極の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、

金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る合金若しくは炭素材料などを負極材料とし、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極材料とする非水系電池が、高エネルギー密度を有する電池として注目されつつある。

【0003】上記リチウム-遷移金属複合酸化物としては、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$  及び  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_z$  (但し、 $0 < x < 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $1.8 < z < 2.2$ ) などがよく知られているが、なかでも、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_z$  は、容量が大きく、最も注目されている正極活物質の一つである。

【0004】しかしながら、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_z$  を正極活物質として用いた非水系電池を長期間高温で保存したり、特に二次電池の場合において、充電後の状態（正極活物質からリチウムイオンが放出された状態）で長期間高温で保存したりすると、電池の内部抵抗が上昇する。このように内部抵抗が上昇するのは、次の理由によると考えられる。

【0005】すなわち、充電時には上記正極活物質からリチウムが放出されて、充電後は活物質中のニッケル又はコバルトの酸化数が3を超え、また放電時にも活物質中のニッケル又はコバルトの酸化数が3を超えている。更に、一次電池においても放電時には活物質中のニッケル又はコバルトの酸化数が3を超えている。このようにニッケル又はコバルトの酸化数が3を超えると、これらの正極活物質の触媒作用により電解液が分解してガスが発生し、この発生したガスにより、正極の極板形状に変形が起こり、正極活物質層と芯体（集電体）などとの密着性が低下して内部抵抗が上昇するのである。

【0006】このように、この種の正極活物質を使用した非水系電池には、高温下で長期間放置される自動車電話などの電源としては不向きであるという問題があったため、その改善が要望されていた。

【0007】本発明は、かかる要望に応えるべくなされたものであって、その目的とするところは、高温保存特性に優れた  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_z$  を正極活物質とする非水系電池を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水系電池（以下「本発明電池」と称する。）は、リチウムを負極活物質とする負極と、式： $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$  (但し、 $0 < x < 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $1.8 < z < 2.2$  であり、且つ、Mはコバルト又はコバルトを含む2種以上の遷移金属である。) で表されるリチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質とする正極とを備える非水系電池において、前記正極活物質に対して、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛よりなる群から選ばれた金属の塩、及び／又は、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、スカン

ジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛よりなる群から選ばれた金属の水酸化物の1種又は2種以上が、総量で0.1～20モル%添加されてなる。

【0009】本発明における金属塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化銅等のハロゲン化物、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸カリウム等のシュウ酸塩、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の酢酸塩、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アルミニウム等の炭酸塩、硝酸銅等の硝酸塩、硫酸銅等の硫酸塩が代表的なものとして例示されるが、なかでもシュウ酸塩、酢酸塩、炭酸塩などの炭素を含有する塩が好ましく、それらのなかでも炭酸塩が特に好ましく、炭酸塩のなかでも炭酸コバルト及び炭酸ニッケルが最も好ましい。

【0010】金属塩及び／又は金属水酸化物の添加量が、正極活物質に対して総量で0.1～20モル%（正極活物質100モル部に対して0.1～20モル部）に規制されるのは、0.1モル%未満では添加効果（触媒毒として働き電解液の分解を抑制する効果）が十分に発現されず、一方20モル%を超えると、これらの金属塩及び金属水酸化物の導電性が低いことに起因して電池の内部抵抗が上昇するとともに、充放電時の正極におけるリチウムの拡散が悪くなるため充放電効率が低下するからである。

【0011】金属塩又は金属水酸化物は、それぞれ必要に応じて2種以上添加しても良い。この場合においても、それらの総量を、正極活物質に対して0.1～20モル%に規制する必要がある。

【0012】本発明におけるリチウムを負極活物質とする負極としては、金属リチウム、及び、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る合金又は炭素材料を電極材料として用いたものが例示される。

【0013】本発明は、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_z$  を正極活物質として用いた場合に問題となっていた電解液の分解を、金属塩及び／又は金属水酸化物を正極活物質に添加することにより抑制し、もって非水系電池の高温下での保存特性を改善することに成功したものである。それゆえ、電解液など、電池を構成する他の部材については従来非水系電池用として提案され、或いは実用されている種々の材料を特に制限なく用いることが可能である。

【0014】非水電解液としては、エチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  などの溶質を0.7～1.5M（モル／リットル）の割合で溶かした溶液が例示される。

【0015】

【作用】本発明においては、金属塩及び／又は金属水酸化物が、電解液の分解反応において触媒毒として働くので、長期間保存しても（特に、二次電池にあって充電後の状態で長期間保存しても）、ガスが発生しにくい。このため、正極の極板形状に変形が起りにくくなり、電池の内部抵抗の上昇が抑制される。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0017】（実施例1）扁平型の非水系電池（本発明電池）を作製した。

【0018】〔正極〕 $\text{LiOH}$ と、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ とをモル比2:1:1で乳鉢にて混合した後、この混合物を乾燥空気雰囲気下にて、 $750^\circ\text{C}$ で20時間熱処理し、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ で示される正極活物質を得た。次いで、石川式らいかい乳鉢中で粉砕して、平均粒径が $5\mu\text{m}$ の正極活物質粉末を得た後、この正極活物質粉末に対して塩化カリウム粉末を0.1モル%添加混合した。

【0019】次いで、上記塩化カリウム粉末を添加混合した正極活物質粉末と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比90:6:4で混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を $2\text{トン}/\text{cm}^2$ の圧力で直径20mmの円板状に加圧成型した後、 $250^\circ\text{C}$ で2時間熱処理して正極を作製した。

【0020】〔負極〕所定の厚みを有する金属リチウムの圧延板を直径20mmの円板状に打ち抜いて負極を作製した。

【0021】〔非水電解液〕プロピレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンとの等体積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1M（モル/リットル）の割合で溶かして非水電解液を調製した。

【0022】〔電池の作製〕以上の正負両極及び非水電解液を用いて扁平型の本発明電池BA1を作製した（電池寸法：直径24.0mm、厚さ3.0mm）。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜（ヘキストセラニーズ社製、商品名「セルガード」）を使用し、これに先の非水電解液を含浸させた。

【0023】図1は、作製した本発明電池BA1を模式的に示す断面図であり、同図に示す本発明電池BA1は、正極1、負極2、これら両電極1、2を互いに離間するセパレータ3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁パッキング8などからなる。

【0024】正極1及び負極2は、非水電解液を含浸したセパレータ3を介して対向して正負両電極缶4、5が形

成する電池ケース内に収納されており、正極1は正極集電体6を介して正極缶4に、また負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを正極缶4及び負極缶5の両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0025】（実施例2～5）正極活物質粉末に対する塩化カリウム粉末の添加量を、それぞれ5モル%、10モル%、15モル%、20モル%としたこと以外は上記実施例1と同様にして、正極を作製した。次いで、これらの正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、順に本発明電池BA2（塩化カリウム粉末の添加量：5モル%）、BA3（塩化カリウム粉末の添加量：10モル%）、BA4（塩化カリウム粉末の添加量：15モル%）、BA5（塩化カリウム粉末の添加量：20モル%）を作製した。

【0026】（実施例6～10）塩化カリウム粉末に代えてシュウ酸カリウム粉末を用いたこと以外は実施例1～5と同様にして、正極を作製した。次いで、これらの正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、順に本発明電池BA6（シュウ酸カリウム粉末の添加量：0.1モル%）、BA7（シュウ酸カリウム粉末の添加量：5モル%）、BA8（シュウ酸カリウム粉末の添加量：10モル%）、BA9（シュウ酸カリウム粉末の添加量：15モル%）、BA10（シュウ酸カリウム粉末の添加量：20モル%）を作製した。

【0027】（実施例11～15）塩化カリウム粉末に代えて酢酸カリウム粉末を用いたこと以外は実施例1～5と同様にして、正極を作製した。次いで、これらの正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、順に本発明電池BA11（酢酸カリウム粉末の添加量：0.1モル%）、BA12（酢酸カリウム粉末の添加量：5モル%）、BA13（酢酸カリウム粉末の添加量：10モル%）、BA14（酢酸カリウム粉末の添加量：15モル%）、BA15（酢酸カリウム粉末の添加量：20モル%）を作製した。

【0028】（実施例16～20）塩化カリウム粉末に代えて炭酸カリウム粉末を用いたこと以外は実施例1～5と同様にして、正極を作製した。次いで、これらの正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、順に本発明電池BA16（炭酸カリウム粉末の添加量：0.1モル%）、BA17（炭酸カリウム粉末の添加量：5モル%）、BA18（炭酸カリウム粉末の添加量：10モル%）、BA19（炭酸カリウム粉末の添加量：15モル%）、BA20（炭酸カリウム粉末の添加量：20モル%）を作製した。

【0029】（比較例1）正極活物質粉末に塩化カリウム粉末を添加混合しなかったこと以外は実施例1と同様にして、正極を作製した。次いで、この正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC1を作製した。

【0030】（比較例2）正極活物質粉末に対する塩化カリウム粉末の添加量を25モル%としたこと以外は実施例1と同様にして、正極を作製した。次いで、この正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC2を作製した。

【0031】（比較例3）正極活物質粉末に対するシュウ酸カリウム粉末の添加量を25モル%としたこと以外は実施例6と同様にして、正極を作製した。次いで、この正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC3を作製した。

【0032】（比較例4）正極活物質粉末に対する酢酸カリウム粉末の添加量を25モル%としたこと以外は実施例11と同様にして、正極を作製した。次いで、この正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC4を作製した。

【0033】（比較例5）正極活物質粉末に対する炭酸カリウム粉末の添加量を25モル%としたこと以外は実施例16と同様にして、正極を作製した。次いで、この正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC5を作製した。

【0034】（比較例6～11）塩化カリウム粉末に代えて炭酸リチウム粉末を用いたこと以外は実施例1～5及び比較例2と同様にして、正極を作製した。次いで、これらの正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、順に比較電池BC6（炭酸リチウム粉末の添加量：0.1モル%）、BC7（炭酸リチウム粉末の添加量：5モル%）、BC8（炭酸リチウム粉末の添加量：10モル%）、BC9（炭酸リチウム粉末の添加量：15モル%）、BC10（炭酸リチウム粉末の添加量：20モル%）、BC11（炭酸リチウム粉末の添加量：25モル%）を作製した。

【0035】本発明電池BA1～BA15及び比較電池BC1～BC4の各正極の作製において正極活物質粉末に添加した金属塩粉末の種類及び添加量を、次の表1にまとめて示し、本発明電池BA16～BA20及び比較電池BC5～BC11の各正極の作製において正極活物質粉末に添加した金属塩粉末の種類及び添加量（モル%）を、次の表2にまとめて示す。

【0036】

【表1】

電池	添加した塩	添加量 (モル%)
BC1	なし	無添加
BA1	塩化カリウム	0.1
BA2	"	5
BA3	"	10
BA4	"	15
BA5	"	20
BC2	"	25
BA6	シュウ酸カリウム	0.1
BA7	"	5
BA8	"	10
BA9	"	15
BA10	"	20
BC3	"	25
BA11	酢酸カリウム	0.1
BA12	"	5
BA13	"	10
BA14	"	15
BA15	"	20
BC4	"	25

【0037】

【表2】

電池	添加した塩	添加量 (モル%)
BA16	炭酸カリウム	0.1
BA17	"	5
BA18	"	10
BA19	"	15
BA20	"	20
BC5	"	25
BC6	炭酸リチウム	0.1
BC7	"	5
BC8	"	10
BC9	"	15
BC10	"	20
BC11	"	25

【0038】〔保存特性〕本発明電池BA1～BA20及び比較電池BC1～BC11を充電した後、80℃で30日間保存し、各電池の保存特性を調べた。結果を図2に示す。保存特性は電池の内部抵抗の上昇率（%）

で評価した。電池の内部抵抗を1kHzで測定し、内部抵抗の上昇率を下式により算出した。

【0039】電池の内部抵抗の上昇率(%)=(保存後の内部抵抗-保存前の内部抵抗)×100/保存前の内部抵抗

【0040】図2は、各電池の保存特性を、縦軸に電池の内部抵抗の上昇率(%)を、また横軸に金属塩の添加量(モル%)をとって示したグラフであり、同図に示すように本発明電池BA1~BA20では電池の内部抵抗の上昇率が50%以下と低いものに対して、比較電池BC1~BC11では電池の内部抵抗の上昇率が100%以上と高い。このことから、高温で保存したときの電池の内部抵抗の上昇が、カリウム塩を正極活物質に対して0.1~20モル%添加することにより抑制されることが分かる。特に、シュウ酸カリウム、酢酸カリウム又は炭酸カリウムを添加した本発明電池BA6~BA20では電池の内部抵抗の上昇率が40%以下と低く、そのなかでも炭酸カリウムを添加した本発明電池BA16~BA20では電池の内部抵抗の上昇率が数%と極めて低い。したがって、シュウ酸塩、酢酸塩、炭酸塩などの炭素を含む塩が好ましく、なかでも炭酸塩が特に好ましいことが分かる。また、図2より、炭酸リチウム(リチウム塩)を正極活物質に添加した場合(比較電池BC6~BC11)、電池の内部抵抗の上昇を抑制できないどころか、むしろ無添加(比較電池BC1)のときよりも電池の内部抵抗の上昇が大きくなり、却って保存特性が悪くなることが分かる。

【0041】(実施例21~25)塩化カリウム粉末に代えて塩化ナトリウム粉末を用いたこと以外は実施例1~5と同様にして、正極を作製した。次いで、これらの正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、順に本発明電池BA21(塩化ナトリウム粉末の添加量:0.1モル%)、BA22(塩化ナトリウム粉末の添加量:5モル%)、BA23(塩化ナトリウム粉末の添加量:10モル%)、BA24(塩化ナトリウム粉末の添加量:15モル%)、BA25(塩化ナトリウム粉末の添加量:20モル%)を作製した。

【0042】(実施例26~30)塩化カリウム粉末に代えて塩化マグネシウム粉末を用いたこと以外は実施例1~5と同様にして、正極を作製した。次いで、これらの正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、順に本発明電池BA26(塩化マグネシウム粉末の添加量:0.1モル%)、BA27(塩化マグネシウム粉末の添加量:5モル%)、BA28(塩化マグネシウム粉末の添加量:10モル%)、BA29(塩化マグネシウム粉末の添加量:15モル%)、BA30(塩化マグネシウム粉末の添加量:20モル%)を作製した。

【0043】(実施例31~35)塩化カリウム粉末に代えて塩化銅粉末を用いたこと以外は実施例1~5と同様にして、正極を作製した。次いで、これらの正極を用

いたこと以外は実施例1と同様にして、順に本発明電池BA31(塩化銅粉末の添加量:0.1モル%)、BA32(塩化銅粉末の添加量:5モル%)、BA33(塩化銅粉末の添加量:10モル%)、BA34(塩化銅粉末の添加量:15モル%)、BA35(塩化銅粉末の添加量:20モル%)を作製した。

【0044】(比較例12)正極活物質粉末に対する塩化ナトリウム粉末の添加量を25モル%としたこと以外は実施例21と同様にして、正極を作製した。次いで、この正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC12を作製した。

【0045】(比較例13)正極活物質粉末に対する塩化マグネシウム粉末の添加量を25モル%としたこと以外は実施例26と同様にして、正極を作製した。次いで、この正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC13を作製した。

【0046】(比較例14)正極活物質粉末に対する塩化銅粉末の添加量を25モル%としたこと以外は実施例31と同様にして、正極を作製した。次いで、この正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC14を作製した。

【0047】本発明電池BA21~BA35及び比較電池BC12~BC14の各正極の作製において正極活物質粉末に添加した金属塩粉末の種類及び添加量(モル%)を、次の表3にまとめて示す。

【0048】

【表3】

電池	添加した塩	添加量 (モル%)
BA21	塩化ナトリウム	0.1
BA22	"	5
BA23	"	10
BA24	"	15
BA25	"	20
BC12	"	25
BA26	塩化マグネシウム	0.1
BA27	"	5
BA28	"	10
BA29	"	15
BA30	"	20
BC13	"	25
BA31	塩化銅	0.1
BA32	"	5
BA33	"	10
BA34	"	15
BA35	"	20
BC14	"	25

【0049】〔保存特性〕先と同様にして、本発明電池BA21～BA35及び比較電池BC12～BC14の保存特性（80℃で30日間保存）を調べた。結果を図3に示す。なお、図3中には、比較の便宜のために、比較電池BC1の結果（図2より転記）も示してある。

【0050】図3は、各電池の保存特性を、縦軸に電池の内部抵抗の上昇率（%）を、また横軸に金属塩の添加量（モル%）をとって示したグラフであり、同図に示すように本発明電池BA21～BA35では電池の内部抵抗の上昇率が50%以下と低いのに対して、比較電池BC12～BC14では電池の内部抵抗の上昇率が100%以上と高い。このことから、高温で保存したときの電池の内部抵抗の上昇が、塩化ナトリウム等の金属塩を正極活物質粉末に対して0.1～20モル%添加することにより顕著に抑制されることが分かる。

【0051】（実施例36～47）

塩化カリウム粉末に代えて、アルミニウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛の各水酸化物粉末を用い、且つ各水酸化物粉末の添加量を5モル%としたこと以外は実施例1と同様にして、正極を作製した。次いで、これらの正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、順に本発明電池BA36（水酸化アルミニウム添加）、BA38（水酸化カルシウム添加）、BA39（水酸化スカンジウム添加）、BA40（水酸化

チタン添加）、BA41（水酸化バナジウム添加）、BA42（水酸化クロム添加）、BA43（水酸化マンガ、ン添加）、BA44（水酸化鉄添加）、BA45（水酸化コバルト添加）、BA46（水酸化ニッケル添加）、BA47（水酸化銅添加）、BA48（水酸化亜鉛添加）を作製した。

【0052】〔保存特性〕

先と同様にして、本発明電池BA36、BA38～BA48の保存特性（80℃で30日間保存）を調べた。結果を図4に示す。

【0053】図4は、各電池の保存特性を、縦軸に電池の内部抵抗の上昇率（%）を、また横軸に水酸化物中の金属元素をとって示したグラフであり、同図に示すように、本発明電池BA36、BA38～BA48の内部抵抗の上昇率は10%程度と低い。このことから、高温で保存したときの電池の内部抵抗の上昇が、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物を正極活物質粉末に添加することにより顕著に抑制されることが分かる。

【0054】（実施例48～52）

塩化カリウム粉末に代えて、炭酸コバルト粉末を用いたこと以外は実施例1～5と同様にして、正極を作製した。次いで、これらの正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、順に本発明電池BA49（炭酸コバルトの添加量：0.1モル%）、BA50（炭酸コバルトの添加量：5モル%）、BA51（炭酸コバルトの添加量：10モル%）、BA52（炭酸コバルトの添加量：15モル%）、BA53（炭酸コバルトの添加量：20モル%）を作製した。

【0055】（実施例53～57）

塩化カリウム粉末に代えて、炭酸ニッケル粉末を用いたこと以外は実施例1～5と同様にして、正極を作製した。次いで、これらの正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、順に本発明電池BA54（炭酸ニッケルの添加量：0.1モル%）、BA55（炭酸ニッケルの添加量：5モル%）、BA56（炭酸ニッケルの添加量：10モル%）、BA57（炭酸ニッケルの添加量：15モル%）、BA58（炭酸ニッケルの添加量：20モル%）を作製した。

【0056】（実施例58～62）

塩化カリウム粉末に代えて、炭酸ナトリウム粉末を用いたこと以外は実施例1～5と同様にして、正極を作製した。次いで、これらの正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、順に本発明電池BA59（炭酸ナトリウムの添加量：0.1モル%）、BA60（炭酸ナトリウムの添加量：5モル%）、BA61（炭酸ナトリウムの添加量：10モル%）、BA62（炭酸ナトリウムの添加量：15モル%）、BA63（炭酸ナトリウムの添加量：20モル%）を作製した。

【0057】（比較例15）

正極活物質粉末に対する炭酸コバルト粉末の添加量を2

5モル%としたこと以外は実施例48と同様にして、正極を作製した。次いで、この正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC15を作製した。

【0058】（比較例16）

正極活物質粉末に対する炭酸ニッケル粉末の添加量を25モル%としたこと以外は実施例53と同様にして、正極を作製した。次いで、この正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC16を作製した。

【0059】（比較例17）

正極活物質粉末に対する炭酸ナトリウム粉末の添加量を25モル%としたこと以外は実施例58と同様にして、正極を作製した。次いで、この正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC17を作製した。

【0060】本発明電池BA49～BA63及び比較電池BC15～BC17の各正極の作製において正極活物質粉末に添加した金属塩粉末の種類及び添加量（モル%）を、次の表4にまとめて示す。

【0061】

【表4】

電池	添加した塩	添加量 (モル%)
BA49	炭酸コバルト	0.1
BA50	炭酸コバルト	5
BA51	炭酸コバルト	10
BA52	炭酸コバルト	15
BA53	炭酸コバルト	20
BC15	炭酸コバルト	25
BA54	炭酸ニッケル	0.1
BA55	炭酸ニッケル	5
BA56	炭酸ニッケル	10
BA57	炭酸ニッケル	15
BA58	炭酸ニッケル	20
BC16	炭酸ニッケル	25
BA59	炭酸ナトリウム	0.1
BA60	炭酸ナトリウム	5
BA61	炭酸ナトリウム	10
BA62	炭酸ナトリウム	15
BA63	炭酸ナトリウム	20
BC17	炭酸ナトリウム	25

【0062】【保存特性】先と同様にして、本発明電池BA49～BA63及び比較電池BC15～BC17の保存特性（80℃で30日間保存）を調べた。結果を図5に示す。なお、図5中には、比較の便宜のために、比較電池BC1、BC5及び本発明電池BA16～BA20の結果（図2より転記）も示してある。

【0063】図5は、このときの各電池の保存特性を図2及び図3と同じ座標系のグラフに示したものであり、同図に示すように本発明電池BA16～BA20及びBA49～BA63では電池の内部抵抗の上昇率が数%と極めて低いのにに対して、比較電池BC1、BC5、BC15～BC17では電池の内部抵抗の上昇率が100%以上と高い。このことから、高温で保存したときの電池の内部抵抗の上昇が、炭酸塩を正極活物質粉末に対して0.1～20モル%添加することにより顕著に抑制されることが分かる。

【0064】次に、本発明電池BA16～BA20及びBA49～BA63及び比較電池BC1、BC5、BC15～17を充電した後、80℃で60日間保存し、各電池の保存特性を調べた。結果を図6に示す。

【0065】図6は、このときの各電池の保存特性を図2及び図3と同じ座標系のグラフに示したものであり、同図に示すように本発明電池BA16～BA20及びBA49～BA63では電池の内部抵抗の上昇率が50%以下と低いのにに対して、比較電池BC1、BC5、BC15～BC17では電池の内部抵抗の上昇率が100%以上と高い。このことから、高温で長期間保存したときの電池の内部抵抗の上昇が、炭酸塩を正極活物質粉末に対して0.1～20モル%添加することにより顕著に抑制されることが分かる。特に炭酸コバルト又は炭酸ニッケルを添加した本発明電池BA49～BA58では電池の内部抵抗の上昇率が10%以下と極めて低い。炭酸塩の中でも、炭酸コバルト又は炭酸ニッケルが特に好ましいことが分かる。

【0066】叙上の実施例では、本発明を扁平型電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、本発明は電池形状に特に制限はなく、円筒型、角型など、他の種々の形状の非水系一次電池又は非水系二次電池に適用し得るものである。

【0067】また、実施例では金属塩として、コバルト塩、ニッケル塩、カリウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩及び銅塩を用いたが、アルミニウム塩、カルシウム塩、スカンジウム塩、チタン塩、バナジウム塩、クロム塩、マンガン塩、鉄塩及び亜鉛塩を用いても高温保存特性に優れた非水系電池が得られ、また金属水酸化物として、水酸化マグネシウムを用いても高温保存特性に優れた非水系電池が得られる。

【0068】さらに、実施例では正極活物質として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ を用いたが、本発明で規制する他のリチウム-遷移金属複合酸化物を用いた場合においても、上記実施例と同様の優れた効果が得られる。

【0069】なお、本発明者らは電池系内のガスの発生は主に非水電解液の分解によるものと考えたが、結着剤の分解によるガスの発生も考えられる。本発明による保存特性の向上が、後者のガスの発生をも抑制したことによるものであるとすれば、本発明は液体電解質電池に限

らず固体電解質電池にも適用可能と考えられる。

【0070】

【発明の効果】正極活物質に特定の金属塩及び／又は金属水酸化物が添加されているので、高温保存時に電解液の分解が起こりにくい。このため、電池の内部抵抗の上昇が小さく、保存特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】扁平型の本発明電池の断面図である。

【図2】本発明電池及び比較電池の保存特性（80℃で30日間保存）を示すグラフである。

【図3】本発明電池及び比較電池の保存特性（80℃で60日間保存）を示すグラフである。

【図4】本発明電池の保存特性（80℃で30日間保存）を示すグラフである。

【図5】本発明電池及び比較電池の保存特性（80℃で30日間保存）を示すグラフである。

【図6】本発明電池及び比較電池の保存特性（80℃で60日間保存）を示すグラフである。

【符号の説明】

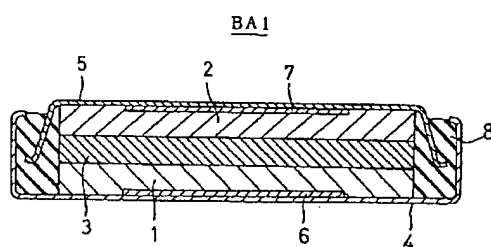
BA1 本発明電池

1 正極

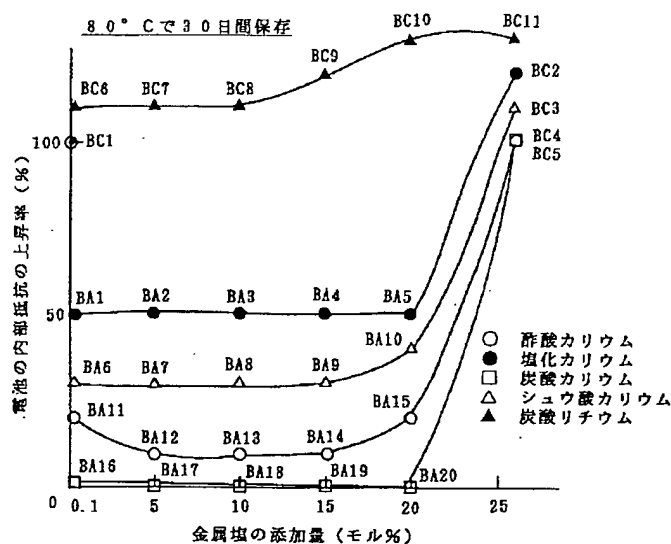
2 負極

3 セパレータ

【図1】

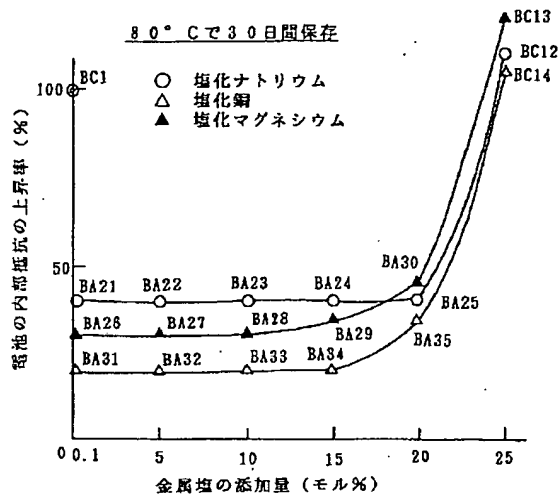


【図2】

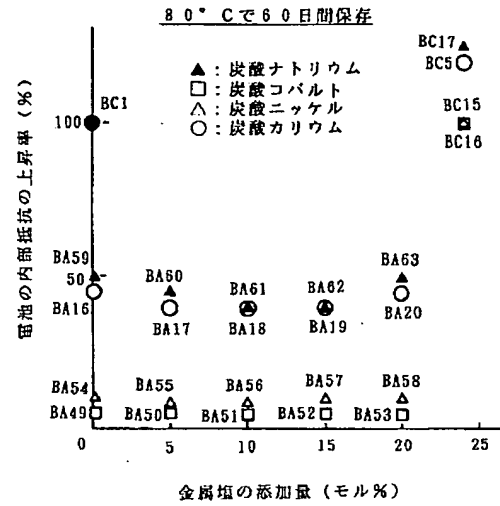




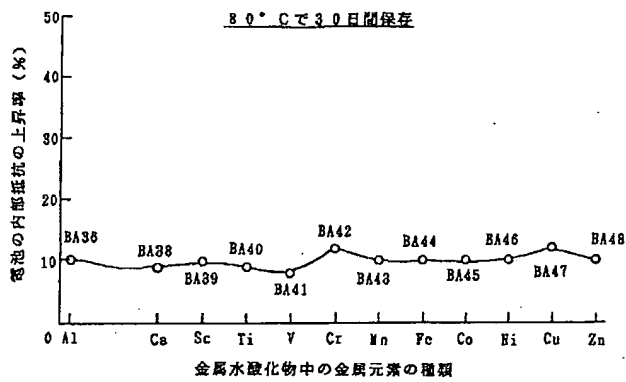
【図3】



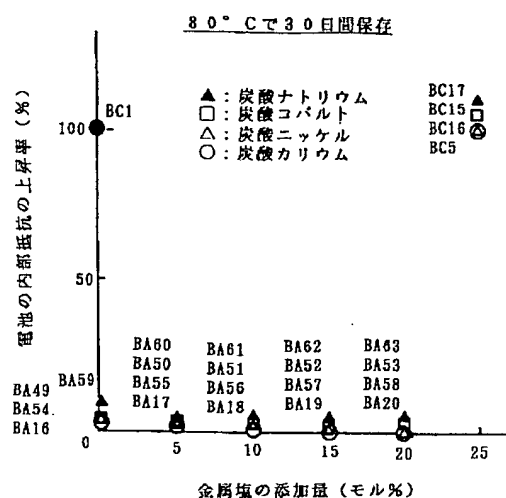
【図6】



【図4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者	西尾 晃治	(56)参考文献	特開 平5-290890 (J P, A)
	大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号		特開 平4-169076 (J P, A)
	三洋電機株式会社内		
(72)発明者	斎藤 俊彦	(58)調査した分野(Int. Cl. <sup>7</sup> , D B名)	
	大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号		H01M 4/02 - 4/04
	三洋電機株式会社内		H01M 4/36 - 4/62
(72)発明者	前田 丈志		H01M 10/40
	大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号		
	三洋電機株式会社内		

**PATENT NUMBER 3197763**

**(57) [CLAIMS]**

**[CLAIM ITEM 1]**

According to a non-aqueous system battery that is equipped with a negative pole using lithium as a negative pole active substance, and a positive pole that uses positive pole active substance of lithium-transition metal composite oxide shown with a formula of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyO}_2$  (however, it is  $0 < X < 1.3$ ,  $0 \leq Y \leq 1$ ,  $1.8 < Z < 2$ ; and M shows cobalt or more than two types of transition metals including cobalt), non-aqueous system battery is characterized by the fact that to said positive pole active substance, one or more than two types of metal salts selected from sodium, magnesium, aluminium, potassium, calcium, scandium, titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, steel, and zinc, and/or hydroxides of metal selected from magnesium, aluminium, calcium, scandium, titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, steel, and zinc are added at total amount of 0.1~ 30 mole%.

**[CLAIM ITEM 2]**

The non-aqueous system battery in accordance with the claim item 1, wherein said salt being metal salt that includes carbon.

**[CLAIM ITEM 3]**

The non-aqueous system battery in accordance with the claim item 2, wherein said metal salt that includes carbon being carbonate.

**[CLAIM ITEM 4]**

The non-aqueous system battery in accordance with the claim item 3, wherein said carbonate being cobalt carbonate and/or nickel carbonate.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**